

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-146285
(43)Date of publication of application : 09.06.2005

(51)Int.Cl. C10M169/04
C10M101/02
C10M105/32
C10M129/10
C10M129/26
C10M133/12
C10M133/16
C10M133/56
C10M135/10
C10M135/14
C10M135/18
C10M135/30
C10M137/10
C10M139/00
C10M159/16
C10M159/22
// C10N 10:04
C10N 10:12
C10N 20:00
C10N 20:02
C10N 30:04
C10N 40:25

(21)Application number : 2004-334840 (71)Applicant : INFINEUM INTERNATL LTD
(22)Date of filing : 18.11.2004 (72)Inventor : BELL IAN ALEXANDER WESTON
BROOM NIGEL
HALL DAVID
LAMB GORDON DAVID

(30)Priority
Priority number : 2003 200326808 Priority date : 18.11.2003 Priority country : GB

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lubricating oil composition improving the cleanliness of pistons and having ≤ 1.0 mass% sulfated ash content.

SOLUTION: This lubricating oil composition is obtained by comprising, or is made by admixing a major amount of lubricating viscosity oil, and minor amounts of (A) a dispersant additive composition and (B) a detergent additive composition, wherein the oil composition gives a sulfated ash content of at most 1.0 mass%, for instance, 0.3–0.9 mass%, preferably 0.5–0.7 mass%; has a total base number (TBN) of 4–9.5, for instance, 5–9, preferably 6–8.5; has at least 0.08 mass%, for instance, 0.085–0.115 mass%, preferably, 0.09–0.10 mass% of nitrogen derived from the dispersant additive composition, based on the mass of the oil composition; and has at least 25 mmol, concretely, at least 28 mmol, for instance, ≤ 35 mmol of soap derived from the detergent additive composition per 1000 g of the oil composition.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-146285

(P2005-146285A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.C1. ⁷	F 1	テーマコード(参考) 4H1O4
C10M 169/04	C10M 169/04	
C10M 101/02	C10M 101/02	
C10M 105/32	C10M 105/32	
C10M 129/10	C10M 129/10	
C10M 129/26	C10M 129/26	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O.L (全 21 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願2004-334840 (P2004-334840)	(71) 出願人 500010875 インフィニューム インターナショナル リミテッド
(22) 出願日	平成16年11月18日 (2004.11.18)	イギリス オックスフォードシャー オー エックス13 6ビービー アービングド ン ミルトン ヒル ピーオーボックス 1
(31) 優先権主張番号	0326808.3	(74) 代理人 100082005 弁理士 熊倉 複男
(32) 優先日	平成15年11月18日 (2003.11.18)	(74) 代理人 100084009 弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	英國(GB)	(74) 代理人 100084663 弁理士 稲田 篤
		(74) 代理人 100099300 弁理士 浅井 賢治
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 ピストン清浄度を向上させ、サルフェート灰分1.0質量%以下の潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 多量の潤滑粘性油と少量の(A)分散剤添加剤組成物及び(B)清浄剤添加剤組成物を含むか又は混合することにより製造される潤滑油組成物であって、その油組成物がサルフェート灰分1.0質量%以下、例えば0.3~0.9質量%、好ましくは0.5~0.7質量%を与え、全塩基価(TBN)4~9.5、例えば5~9、好ましくは6~8.5であり、分散剤添加剤組成物由来の窒素を、油組成物の質量をベースとして少なくとも0.08質量%、例えば0.085~0.115質量%、好ましくは0.09~0.10質量%有し、清浄剤添加剤組成物由来の石鹼を、油組成物1000g当たり少なくとも25mmol、具体的には少なくとも28mmol、例えば35 mmol以下有する、上記潤滑油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

多量の潤滑粘性油と少量の(A)分散剤添加剤組成物及び(B)清浄剤添加剤組成物を含むか又は混合することにより製造される潤滑油組成物であって、その油組成物がサルフェート灰分1.0質量%以下、例えば0.3～0.9質量%、好ましくは0.5～0.7質量%を与え、全塩基価(TBN)4～9.5、例えば5～9、好ましくは6～8.5であり、分散剤添加剤組成物由来の窒素を、油組成物の質量をベースとして少なくとも0.08質量%、例えば0.085～0.115質量%、好ましくは0.09～0.10質量%有し、清浄剤添加剤組成物由来の石鹼を、油組成物1000g当たり少なくとも25mmol、具体的には少なくとも28mmol、例えば35 mmol以下有する、上記潤滑油組成物。

【請求項2】

潤滑粘性油が、多量の群IIIのベースストック、好ましくは、油組成物の質量をベースとして、少なくとも20質量%、例えば少なくとも40質量%、より好ましくは45～90質量%含む、請求項1に記載の油組成物。

【請求項3】

分散剤添加剤組成物が、ポレート分散剤及び非ポレート分散剤からなる、請求項1又は2に記載の油組成物。

【請求項4】

潤滑油組成物中の石鹼35mmol%以下、例えば5～30mmol%、好ましくは10～25mmol%が、TBNが150より高い清浄剤に由来する、請求項1、2又は3のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項5】

清浄剤添加剤組成物が、硫黄を含まない一つ以上の有機酸をベースとした少なくとも一つの金属清浄剤、具体的には少なくとも一つの金属サリチレート、好ましくはカルシウムサリチレート、より好ましくはTBNが150以下、例えば100以下、好ましくは80以下のカルシウムサリチレートからなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項6】

清浄剤添加剤組成物が、TBNが150～200のカルシウムサリチレート及びTBNが80以下のカルシウムサリチレートからなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項7】

芳香族アミン、ヒンダードフェノール及びモリブデン化合物を含む、一つ以上の抗酸化剤組成物をさらに含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項8】

アルキル基の量をベースとして過半のモル比率において二級アルキル基を含む、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項9】

油組成物の硫黄含量が、油組成物の質量をベースとして、0.25質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、例えば0.05～0.15質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項10】

油組成物のリン含量が、油組成物の質量をベースとして、0.09質量%以下、例えば0.08質量%以下、好ましくは0.01～0.07質量%、例えば0.03～0.06質量%である、請求項1～9のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項11】

油組成物のモリブデン含量が、油組成物の質量をベースとして、300ppm以下、好ましくは10～200ppm、特に50～175ppmである、請求項1～10のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項12】

油組成物中のホウ素含量が、油組成物の質量をベースとして、150ppm以下、好ましくは

10~100ppm、特に25~75ppmである、請求項1~11のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項13】

分散剤が、高ビニリデンポリイソブテンを使用して製造されたポリイソブテニルコハク酸イミドを含む、請求項1~12のいずれか1項に記載の油組成物。

【請求項14】

エンジンを作動すること及び請求項1~13のいずれか1項に記載の潤滑油組成物でエンジンを潤滑にすることを含む、圧縮点火内燃エンジンを潤滑にする方法。

【請求項15】

請求項1~13のいずれか1項に記載の潤滑油組成物をエンジンに添加することを含む、圧縮点火内燃エンジンのピストン清浄度を向上及びリング-スティック傾向を低減する方法。

【請求項16】

圧縮点火内燃エンジン、好ましくは比出力25kW/リットル以上を有するもののクランク室、及び請求項1~13のいずれか1項に記載の潤滑油組成物を含む組み合わせ。

【請求項17】

(1)少なくとも0.085質量%の窒素を提供する量の分散剤添加剤組成物及び(2)油組成物1000g当たり少なくとも25mmolの石鹼を提供する量の清浄剤添加剤組成物の、内燃エンジンのピストン清浄度を向上させるための潤滑油組成物における使用であって、油組成物がサルフェート灰分1.0質量%以下を与える、TBNが4~9.5である、上記使用。

【請求項18】

油組成物の質量をベースとして10又は13.5~30質量%、好ましくは16~27質量%、例えば18~25質量%の添加剤（上記添加剤には粘度調整剤及び流動点降下剤添加剤は含まれない）を油組成物が含む場合、請求項1~3のいずれか1項に記載の潤滑油組成物を提供する比率において、油性キャリヤ液、分散剤添加剤組成物及び清浄剤添加剤組成物を含む潤滑油組成物の製造用添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良添加剤及び潤滑油組成物、例えばマルチグレード潤滑剤、特に良好なピストン清浄度を示すものに関する。

【背景技術】

【0002】

内燃エンジンのクランク室用潤滑油組成物（又は潤滑剤）はよく知られており、また、それらの特性及び性能を増強するために添加剤（又は添加剤成分）がそれらに含まれることもよく知られている。

環境問題のために、車両の内燃エンジン、具体的には圧縮点火（ディーゼル）内燃エンジンの粒子状排出物を低減させるための絶え間ない努力がなされてきた。ディーゼルエンジンの粒子状排出物を低減するために使用されている一つの技術は、粒子状物質捕集装置であり、それはEuro IV排出ガス法（Euro IV emissions legislation）の要件に適合するようデザインされた、全ての乗用車及びヘビーデューティディーゼル車に導入されている。潤滑剤がエンジンの使用中に消費される時、潤滑剤中の金属含有添加剤、主に金属含有清浄剤及び摩耗防止剤から生じる灰は、粒子状物質捕集装置に蓄積される。この灰は、エンジンから捕集装置を取りはずし、洗うか又は圧縮空気で粒子状物質捕集装置から灰を吹き飛ばすかのいずれかにより洗浄せずに取り除くことができない。粒子状物質捕集装置に蓄積された灰は、捕集装置の背面の圧力（背圧）を増加する可能性がある。もし、この背圧が深刻なものとなれば、内部排出ガスの再循環が生じ、結果的に燃料経済上の損失及び最終的にエンジン故障を生じるかも知れない。潤滑剤には、（清浄剤により提供される）酸の中和及び（ZDDPにより提供される）より低い範囲までの摩耗保護性能が要求されるので、エンジンの使用において灰を形成する金属含有添加剤を単純に除去することはできない。潤滑剤中のサルフェート灰分を低減する動きは、少なくとも、含まれ得る入手可能な清浄剤、特に過塩基性清浄剤に影響し、結果的に、特に高温ディーゼルエンジンにおける

る、ピストン清浄度に影響する。ディーゼルエンジン中の高温ピストン清浄度は、(CEC L-78-T-99法による)WTDI試験により測定してもよい。また、この試験は、ピストンリングの粘着(ring-sticking)と呼ばれる)の程度の指標を与える。

【0003】

従って、配合者は、要求性能を達成する一方で、政府及び自動車団体により設定された制限を満足させるため、潤滑油組成物中の添加剤及びベースストックの選択及び量を注意深く制御しなければならない。

US-A-5,102,566は、無灰分散剤、油溶性抗酸化剤及び油溶性ジヒドロカルビルジチオホスフェートを含む低サルフェート灰分潤滑油組成物を記載している。

EP-A-1167497は、低P含量、低サルフェート灰分及び低硫黄含量の潤滑油組成物を記載している。

EP-A-1 266 955は、ピストン清浄度を向上させるためのエステルベースストックの使用を記載している。EP-A-1 087 008は、潤滑油組成物にモリブデン含有添加剤成分を供給することにより、「リング-スティック」を向上させる方法を記載している。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

しかし、ここで驚くべきことに、本出願人は、増加した量の石鹼及び増加した量の分散剤の組み合わせが、サルフェート灰分1.0質量%以下の潤滑油組成物において、ピストン清浄度の向上をもたらすことを見い出した。

従って、第一の態様において、本発明は、多量(major amount)の潤滑粘性油と少量(min or amounts)の(A)分散剤添加剤組成物及び(B)清浄剤添加剤組成物を含むか又は混合することにより製造される潤滑油組成物であって、その油組成物がサルフェート灰分1.0質量%以下、例えば0.3～0.9質量%、好ましくは0.5～0.7質量%を与え、全塩基価(TBN)4～9.5、例えば5～9、好ましくは6～8.5であり、分散剤添加剤組成物由來の窒素を、油組成物の質量をベースとして少なくとも0.08質量%、例えば0.085～0.115質量%、好ましくは0.09～0.10質量%有し、清浄剤添加剤組成物由來の石鹼を、油組成物1000g当たり少なくとも25ミリモル(mmol)、具体的には少なくとも28又は30ミリモル、例えば35ミリモル以下有する、上記潤滑油組成物を提供する。

【0005】

本明細書に含まれるデータは、増加した量の石鹼及び分散剤の使用が、潤滑油組成物の性能を予想外に向上させ、灰分1.0質量%未満を与えることを示す。さらに、潤滑油組成物中、窒素のppmをベースとした分散剤添加剤組成物(A)の量の、潤滑油組成物中、油組成物1000g当たり石鹼のmmolをベースとした清浄剤添加剤組成物(B)の量に対する好ましい比は、22：1～46：1、具体的には25：1～40：1、例えば27：1～30：1である。これは、以下のものに関する欠点の制御を可能にする；分散剤添加剤(例えば、エラストマーシールの崩壊)及び清浄剤添加剤、具体的にはサリチレート-ベース添加剤(例えば、煤煙の制御可能性)。

【0006】

第二の態様において、本発明は、エンジンを作動すること及び第一の態様の潤滑油組成物でエンジンを潤滑にすることを含む、圧縮点火内燃エンジンを潤滑にする方法を提供する。

第三の態様において、本発明は、第一の態様の潤滑油組成物をエンジンに添加することを含む、圧縮点火内燃エンジンのピストン清浄度を向上及びリング-スティック傾向を低減する方法を提供する。

第四の態様において、本発明は、圧縮点火内燃エンジン、好ましくは比出力25kW/リットル以上を有するもののクランク室、及び第一の態様の潤滑油組成物を含む組み合わせを提供する。

【0007】

第五の態様において、本発明は、(1)少なくとも0.085質量%の窒素を提供する量の分散

剤添加剤組成物及び(2)油組成物1000g当たり少なくとも25mmolの石鹼を提供する量の清浄剤添加剤組成物の、内燃エンジンのピストン清浄度を向上させるための潤滑油組成物における使用であって、油組成物がサルフェート灰分1.0質量%以下を与える、TBNが4~9.5である、上記使用を提供する。

第六の態様において、本発明は、油組成物の質量をベースとして10又は13.5~30質量%、好ましくは16~27質量%、例えば18~25質量%の添加剤（上記添加剤には粘度調整剤及び流動点降下剤添加剤は含まれない）を油組成物が含む場合、第一の態様に定義した潤滑油組成物を提供する比率において、油性キャリヤ液、分散剤添加剤組成物及び清浄剤添加剤組成物を含む潤滑油組成物の製造用添加剤濃縮物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の特徴を以下に詳細に記載する：

潤滑油組成物

本発明の潤滑油組成物は、内燃エンジン、好ましくは圧縮点火（ディーゼル）エンジン、より好ましくは圧縮点火乗用車エンジンのクランク室を潤滑にするためのものである。ディーゼル用、特に乗用車用のクランク室潤滑油組成物は、そのような用途での性能要求に合うように特に配合されなければならない。

本発明の潤滑油組成物は、粘性グレードSAE 5W-X又はSAE 0W-Xのマルチグレード油組成物であって、Xが20及び30を表すものが好ましく、異なるグレードの特性は、SAE J300分類に見い出すことができる。

本発明の他の態様において、第一の態様の潤滑油組成物は、CEC L-40-A-93により測定した場合、NOACK揮発度が15質量%以下、例えば13質量%未満、好ましくは11質量%未満である。一般的に、潤滑油組成物のNOACK揮発度は、4以上、例えば5以上である。

【0009】

さらに、本発明の潤滑油組成物は、油組成物の質量をベースとして、リン、好ましくは一つ以上のジチオリン酸亜鉛添加剤由來のリン含量が0.09質量%未満、例えば0.08質量%未満、好ましくは0.01~0.07質量%、特に0.03~0.06質量%である。

他の態様とは関係なく、本発明の潤滑油組成物の硫黄含量は、油組成物の質量をベースとして、好ましくは0.25質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下、例えば0.05~0.15質量%である。

また、潤滑油組成物のモリブデン含量は、油組成物の質量をベースとして、300ppm以下、好ましくは10~200ppm、特に50~175ppm(質量)であってもよい。

【0010】

また、ホウ素含有添加剤が潤滑油組成物中に存在してもよい。そのような場合において、油組成物中のホウ素含量は、油組成物の質量をベースとして、150ppm以下、好ましくは10~100ppm、特に25~75ppm(質量)である。

リン、硫黄、モリブデン及びホウ素の量は、ASTM D5185の方法により測定され、「TBN」は、ASTM D2896により測定される全塩基価であり、窒素の量は、ASTM D4629の方法により測定され、また、サルフェート灰はASTM D874の方法により測定される。

潤滑油組成物は、軽質ディーゼルエンジンに関して、少なくともACEA B2-98、より好ましくは少なくともACEA B1-98、例えば少なくともACEA B3-98、特に少なくともACEA B4-98の性能要求を満たすものが好ましい。

【0011】

潤滑粘性油

潤滑粘性油は、潤滑油組成物の主な液体構成成分である。潤滑粘性油としては、(a)添加剤濃縮物又は添加剤パッケージに加えられる油、及び(b)添加剤濃縮物又は添加剤パッケージ中に存在する油が挙げられる。

潤滑粘性油は、群I、II、III、IV及びVベースストックからなる群より選ばれる合成又は動物油、及びそれらの混合物であってもよい。

ベースストックは、様々な異なる方法を使用して製造してもよく、例えば蒸留、溶媒精

製、水素プロセッシング(hydrogen processing)、オリゴマー化、エステル化及び再精製が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【0012】

米国石油協会(API)1509「Engine Oil Licensing and Certification System」14版、1996年12月は、全てのベースストックが五つの一般的なカテゴリーに分類されることを述べている：

群Iのベースストックは、飽和度が90%未満であり、及び/又は硫黄含量が0.03%より多く、粘度指数が80以上120未満であり；

群IIのベースストックは、飽和度が90%以上であり、硫黄含量が0.03%以下であり、粘度指数が80以上120未満であり；

群IIIのベースストックは、飽和度が90%以上であり、硫黄含量が0.03%以下であり、粘度指数が120以上であり；

群IVのベースストックは、ポリ α オレフィン(PAO)であり；及び

群Vのベースストックは、群I、II、III又はIVに含まれない他の全てのベースストックを含む。

群IVのベースストック、即ちポリ α オレフィン(PAO)は、一般的に α オレフィンの水素化オリゴマーであり、オリゴマー化の最も重要な方法はフリーラジカル工程、チーグラー触媒、カチオン性及びフリーデルクラフト触媒である。

【0013】

エステルの形成において群Vのベースストックは好ましく、また、商業的に入手可能な傾向にある。例としては、ポリオールエステル、例えばベンタエリスリトールエステル、トリメチロールプロパンエステル及びネオペンチルグリコールエステル；ジエステル；炭素数36のダイマー酸エステル；トリメリット酸エステル、即ち、1,2,4-ベンゼントリカルボキシレート；及びフタル酸エステル、即ち1,2-ベンゼンジカルボキシレートが挙げられる。エステルが製造される酸は、一般式 RCO_2H のモノカルボン酸が好ましく、式中Rは分歧、線状又は混合アルキル基を表す。そのような酸は、例えば炭素数6～18であってもよい。

【0014】

好ましくは、潤滑粘性油は、群I～Vのベースストックのいずれか一つ及びそれらの混合物から選択され、但し、油の硫黄含量は、油の質量をベースとして、0.1質量%以下、例えば0.05質量%以下、より好ましくは0.005～0.03質量%であることを条件とする。

特に好ましいものは、群IIIのベースストックを、油組成物の質量をベースとして、少なくとも20質量%、例えば少なくとも40質量%、より好ましくは55～90質量%の量において都合よく含む潤滑粘性油である。

好ましい態様において、潤滑粘性油は、エステルの形態において、群IIIのベースストック及び群Vのベースストックを含む。エステルの形態における群Vのベースストックの量は、油組成物の質量をベースとして、15質量%以下、例えば0.5～15質量%、より好ましくは1又は2～15質量%、具体的には3～15質量%、より具体的には3～10質量%、好都合には3～8質量%、例えば5～8質量%が好ましい。群I、群II又は群IVのベースストック又はこれらの混合物は、本発明の潤滑油組成物の製造に使用される添加剤成分及び添加剤濃縮物用の希釈剤又はキャリヤ液として、潤滑粘性油中、少量(minor amount)で存在してもよい。

【0015】

より好ましくは、潤滑粘性油は、エステルの形態において群IIIベースストック及び群Vベースストックから本質的になるが、少量、例えば、全ベースストックの質量をベースとして、25質量%以下、例えば20質量%以下、好ましくは10質量%以下、好都合には5質量%以下の他のベースストック、例えば群I、群II又は群IVのベースストック又はこれらの混合物を含んでいてもよい。

上記群の定義に使用した試験方法は、飽和度に関してはASTM D2007、粘度指数に関してはASTM D2270、及び硫黄に関してはASTM D2622、4294、4927及び3120の一つである。

分散剤添加剤組成物

【0016】

分散剤(又は分散剤添加剤)、例えば無灰(即ち、金属非含有)分散剤は、使用の間に酸化から生じる固体及び液体の汚染物質を、サスペンジョンにおいて保持し、そのようにして金属部分でのスラッジ凝集及び沈殿物又は堆積物を防ぐ；それらは、長鎖炭化水素を、油溶性を与えるために、分散される粒子と結合することが可能な極性先端部に含む。注目すべき基は、炭化水素置換コハク酸イミドである。

一般的に、無灰分散剤は、金属含有(従って灰形成)分散剤とは対照的に、燃焼において実質的に灰を形成しない。また、ポレート金属非含有分散剤は、ここでは無灰分散剤と考えられる。「実質的に灰を形成しない」とは、分散剤が燃焼において微量の灰を与えてよいが、その量が分散剤の性能に実際的に又は明らかに影響しないことを意味する。

分散剤添加剤組成物は、一つ以上の分散剤を含んでいてもよい。

【0017】

本発明の無灰分散剤は、分散される粒子に結合することができる官能基を有する油溶性ポリマー性長鎖主鎖を含む。一般的に、そのような分散剤は、多くの場合、架橋基を介して、ポリマー主鎖に結合するアミン、アミン-アルコール又はアミド極性成分を有する。無灰分散剤は、例えば、以下のものから選ばれてもよい；長鎖炭化水素置換モノ-及びポリカルボン酸又はそれらの無水物の油溶性塩、エステル、アミノ-エステル、アミド、イミド及びオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；それらに直接結合するポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素；及び長鎖置換フェノールをホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンと縮合することにより形成されるマンニッヒ縮合生成物。好適な分散剤としては、例えば、長鎖ヒドロカルビル置換カルボン酸の誘導体であって、そのヒドロカルビル基の数平均分子量が15,000未満、例えば5,000未満の傾向にあるものが挙げられ；そのような誘導体の例としては、高分子量ヒドロカルビル置換コハク酸の誘導体が挙げられる。そのようなヒドロカルビル置換カルボン酸は、例えば、窒素含有化合物、好都合にはポリアルキレンポリアミン又はアミンアルコール又はアミド又はエステルで誘導体化されていてもよい。特に好ましい分散剤は、ポリアルキレンアミンと、アルケニルコハク酸無水物の反応生成物である。最後に述べたタイプの分散剤を開示する明細書の例としては、US-A-3 202 678、3 154 560、3 172 892、3 024 195、3 024 237、3 219 666、3 216 936及びBE-A-662 875がある。

【0018】

分散剤は、高ビニリデンポリイソブテン(PIB)、例えば末端オレフィン基の80%より多くが水素基のみを有するものを使用して製造された、ポリイソブテニルコハク酸イミドを含んでいてもよい。そのような分散剤を使用した場合、本発明の油組成物の全塩素含量は、XRFでの測定により50ppm未満であると思われる。

本発明の分散剤は、好ましくは非ポリマー性(例えば、モノ-又はビス-コハク酸イミド)である。

【0019】

本発明の分散剤は、所望により、ポレート化されていてもよい。そのような分散剤は、米国特許第3,087,936、3,254,025及び5,430,105に一般的に教示されるような従来の方法によりポレート化することができる。分散剤のポレート化は、アシル窒素含有分散剤をホウ素化合物、例えば酸化ホウ素、ハログン化ホウ素ホウ酸(boron halide boron acid)及びホウ酸のエステルと、アシル化窒素組成物の各モルにつきホウ素原子比約0.1～約20を提供するのに十分な量において、処理することにより容易に達成される。

無灰コハク酸イミド又はそれらの誘導体であって、塩素又は塩素原子含有化合物のいずれも使用しない熱反応方法により、ポリブテン及びマレイイン酸無水物から製造されるポリイソブテニルコハク酸無水物から得られるものは、好ましい分散剤である。

代わりに又は追加的に、分散性(dispersancy)を、粘度指数向上性及び分散性を提供できるポリマー性化合物により提供してもよく、そのような化合物は、分散剤粘度指数向上剤添加剤又は多機能性粘度指数向上剤として公知である。そのようなポリマーは、粘度指

数向上剤に加え、性能特性、例えば分散性及び/又は抗酸化性を提供する点で従来の粘度指数向上剤とは異なる。

【0020】

分散剤オレフィンコポリマー及び分散剤ポリメタクリレートは、分散剤粘度指数向上剤添加剤の例である。分散剤粘度指数向上剤添加剤は、様々な機能性の成分、例えばアミン、アルコール及びアミドをポリマーに化学的に結合することにより製造され、ポリマーは、好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィー又は光散乱法により測定した場合、少なくとも15,000、例えば20,000～600,000の数平均分子量を有する傾向がある。使用されるポリマーは、粘度調整剤に関連して以下に記載するものであってもよい。従って、アミン分子は、分散性及び/又は抗酸化性特性を与えるために入れられてもよく、一方、フェノール性分子は、抗酸化性特性を向上させるために入れられてもよい。従って、具体的な例としては、活性モノマー、例えばマレイン酸無水物でポスト(post)グラフトされ、その後例えばアルコール又はアミンで誘導体化される、エチレン-プロピレンのインターポリマーが挙げられる。分散剤粘度調整剤を本発明に使用する場合、潤滑油組成物の窒素含量は、分散剤粘度調整剤由來のものをまた含む。分散剤粘度調整剤の例としては、Ethyl Corpから製造販売されるHitec(登録商標)5777が挙げられる。

EP-A-24146及びEP-A-0 854 904は、分散剤及び分散剤粘度指数向上剤の例を記載しており、従ってそれらはここに含まれるものとする。

好都合には、分散剤添加剤組成物は、一つ以上の分散剤、好ましくはポレート及び非ポレート分散剤を含む。

【0021】

清浄剤添加剤組成物

清浄剤(又は清浄剤添加剤)は、ピストン堆積物、例えば高温ワニス及びラッカー堆積物の形成を、エンジン中のサスペンションにおいて微細な固形物を保持することにより低減する;それは、酸中和性を有していてもよい。清浄剤は、有機酸の金属塩を含み、ここにおいて石鹼又は界面活性物質と呼ぶ。

清浄剤は、極性先端部、即ち、有機酸の金属塩を、油溶性のための長い疎水性末端部と有する。従って、一般的に有機酸は、金属との反応のための一つ以上の官能基、例えばOH又はCOOH又はSO₃H及びヒドロカルビル置換基を有する。清浄剤が有機酸の中和に必要な理論量に関して過剰な金属を含む場合、清浄剤は過塩基性であってもよい。この過剰は、ミセル構造における有機酸の金属塩を有するコロイド分散、一般的に金属カーボネート及び/又はヒドロキシドの形態にある。

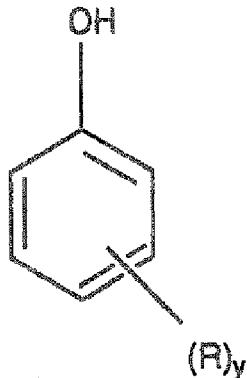
【0022】

有機酸の例としては、それらのスルホン酸、フェノール及び硫化誘導体及びカルボン酸、例えば芳香族カルボン酸が挙げられる。

フェノールは、非硫化又は好ましくは硫化されていてもよい。さらに、ここに使用する用語「フェノール」としては、一つより多いヒドロキシル基を含むフェノール(例えば、アルキルカテコール)又は縮合芳香族環(例えば、アルキルナフトール)及び化学反応により修飾されたフェノール、例えばアルキレン架橋フェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノール;及びサリゲニン型フェノール(塩基性条件下でフェノール及びアルデヒドの反応により製造される)が挙げられる。

好ましいフェノールは以下の一般式により表される:

【化1】



(式中、Rはヒドロカルビル基を表し、yは1~4を表す)。yが1より大きい場合、ヒドロカルビル基は、同じでも異なっていてもよい。

フェノールは、多くの場合、硫化された形態で使用される。硫化方法の詳細は当業者に公知であり、例えばUS-A-4,228,022及びUS-A-4,309,293を参照されたい。

【0023】

上記一般式において、Rにより表されるヒドロカルビル基は、好都合にはアルキル基であり、好都合には炭素数5~100、好ましくは5~40、特に9~12であり、全てのR基中の平均炭素数は、好適な油溶性を確実にするために、好ましくは、少なくとも約9である。好ましいアルキル基は、ノニル(例えば、トリプロピレン)基又はドデシル(例えば、テトラプロピレン)基である。

上記のように、ここに使用する用語「フェノール」は、例えばアルデヒドとの化学反応により修飾されたフェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノールを含む。

フェノールが修飾されてもよいアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒド(butyraldehyde)が挙げられる。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。本発明による使用に好適なアルデヒド修飾フェノールは、例えば、US-A-5 259 967及びWO 01/74751に記載されている。

【0024】

マンニッヒ塩基縮合フェノールは、フェノール、アルデヒド及びアミンの反応により製造される。好適なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例は、GB-A-2 121 432に記載されている。

一般的に、フェノールは上記のもの以外の置換基を含んでいてもよい。そのような置換基の例としては、メトキシ基及びハロゲン原子が挙げられる。

好ましいフェノールは、それらの硫化誘導体である。

一般的に、スルホン酸は、ヒドロカルビル置換、具体的にはアルキル置換された、芳香族炭化水素、例えば蒸留及び/又は抽出による石油の分別から又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られるもののスルホン化により得られる。アルキルアリールスルホン酸は、一般的に、炭素数約22~約100以上である。スルホン酸は、芳香族成分上で一つより多いアルキル基により置換されていてもよく、例えば、それらはジアルキルアリールスルホン酸であってもよい。好ましくはスルホン酸の数平均分子量は350以上であり、より好ましくは400以上、特に500以上、例えば600以上である。数平均分子量は、ASTM D3712により測定してもよい。

【0025】

本発明により使用してもよい他のタイプのスルホン酸としては、アルキルフェノールスルホン酸が挙げられる。そのようなスルホン酸は、硫化されてもよい。

カルボン酸としては、モノ-及びジカルボン酸が挙げられる。好ましいモノカルボン酸は、炭素数8~30、特に8~24のものである。(本明細書において、カルボン酸の炭素数を示す場合、カルボキシル基の炭素原子は、その数に包含される)。モノカルボン酸の例としては、イソオクタン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びベヘン酸が挙げ

られる。所望により、イソオクタン酸は、Exxon Chemicalにより商品名「Cekanoic」として販売される、炭素数8の酸異性体の混合物の形態において使用されてもよい。他の好適な酸は、 α -炭素原子で三級置換基を有するもの及びカルボキシル基を隔てる二つ以上の炭素原子を有するジカルボン酸である。さらに、炭素数が35より多い、例えば単数36~100のジカルボン酸も好適である。不飽和カルボン酸は、硫化されてもよい。

【0026】

好ましいタイプのカルボン酸は、芳香族カルボン酸である。芳香族カルボン酸の芳香族成分は、ヘテロ原子、例えば窒素及び酸素を含むことができる。好ましくは、その成分は炭素原子のみを含み；より好ましくは、その成分の炭素数は、6以上であり；例えばベンゼンは好ましい成分である。芳香族カルボン酸は、一つ以上の芳香族成分、例えば一つ以上のベンゼン環であって、縮合されているか又はアルキレン架橋により結合されているものを含んでいてもよい。

カルボキシル成分は、芳香族成分に直接又は間接的に結合してもよい。好ましくは、カルボン酸基は、芳香族成分上の炭素原子、例えばベンゼン環上の炭素原子に直接結合されている。

【0027】

より好ましくは、芳香族成分は、また、第二官能基、例えばヒドロキシ基又はスルホネート基であって、芳香族成分上の炭素原子に直接又は間接的に結合できるものを含む。

芳香族カルボン酸の好ましい例としては、サリチル酸及びそれらの硫化誘導体、例えばヒドロカルビル置換サリチル酸及びそれらの誘導体である。

例えば、ヒドロカルビル置換サリチル酸の硫化方法は、当業者に公知である。

一般的に、サリチル酸は、フェノキシドのカルボキシル化、例えばKolbe-Schmitt法により製造され、その場合、通常、希釈剤中、非カルボキシル化フェノールとの混合物において一般的に得られるであろう。

油溶性サリチル酸に関する好ましい置換基は、アルキル置換基である。アルキル置換サリチル酸において、アルキル基は、炭素数5~100、好ましくは9~30、特に14~20であるのが好都合である。一つより多いアルキル基が存在する場合、すべてのアルキル基中の平均炭素数は、好適な油溶性を確実にするために、好ましくは少なくとも9である。

【0028】

金属清浄剤は、中性又は過塩基性であってもよく、そのような条件は当技術分野において公知である。清浄剤添加剤成分は、一つ以上の清浄剤添加剤を含んでいてもよく、それは中性清浄剤、過塩基性清浄剤又はその両方の混合物であってもよい。

清浄剤の全塩基価(TBN)は15~600である。

本発明の清浄剤は、一つのタイプの有機酸の塩又は一つより多いタイプの有機酸の塩、例えばハイブリッド複合清浄剤(hybrid complex detergent)であってもよい。

ハイブリッド複合清浄剤は、清浄剤内の塩基性材料、例えば、コロイド金属カーボネートが、一つより多いタイプの有機酸の金属塩により安定化されている清浄剤である。单一のタイプの有機酸が、同じタイプの有機酸の混合物を含んでいてもよいということは当業者に認識されるであろう。例えば、スルホン酸は、多様な分子量のスルホン酸の混合物を含んでいてもよい。そのような有機酸組成物は、一つのタイプと考えられる。従って、複合清浄剤は、二つ以上の別々の清浄剤の混合物とは区別され、例えば、そのような混合物は、過塩基性カルシウムサリチレート清浄剤と過塩基性カルシウムフェナート清浄剤との混合物である。

【0029】

当技術分野には、過塩基性複合清浄剤の例の記載がある。例えば、国際特許出願公開番号 WO 97/46643/4/5/6及び7は、ハイブリッド複合清浄剤の記載及び定義に関しここに含まれるものとするが、それには、一つより多い酸性有機化合物と塩基性金属化合物の混合物を中和し、その後その混合物を過塩基性化することにより製造されるハイブリッド複合体が記載されている。従って、清浄剤の個々の塩基性材料は、多くの有機酸タイプにより安定化される。ハイブリッド複合清浄剤の例としては、カルシウムフェナート-サリチレ

ート-スルホネート清浄剤、カルシウム-フェナート-スルホネート清浄剤及びカルシウムフェナート-サリチレート清浄剤が挙げられる。

【0030】

EP-A-0 750 659は、カルシウムフェナートをカルボキシル化し、その後硫化し、カルシウムサリチレート及びカルシウムフェナートの混合物を過塩基性化することにより製造されるカルシウムサリチレートフェナート複合体を記載している。そのような複合体は、「フェナラート」と呼ばれてもよい。

清浄剤添加剤組成物は、二つ以上の清浄剤、例えばアルカリ金属、例えばナトリウム、清浄剤及びアルカリ土類金属、例えばカルシウム及び/又はマグネシウム、清浄剤を含んでいてもよい。疑いを避けるため、清浄剤添加剤組成物は、無灰清浄剤、即ち、金属非含有清浄剤を、一般的に有機酸の有機塩の形態で含んでいてもよく、その場合、石鹼は有機酸の塩に相当し、そのような清浄剤由来の石鹼は、本発明の潤滑油組成物において所定の石鹼量を与える。好ましくは、その清浄剤は金属含有であり、1族及び2族の金属が清浄剤中の金属として好ましく、より好ましくはカルシウム及びマグネシウム、特にカルシウムである。

【0031】

好ましくは、清浄剤組成物は、清浄剤が一つのタイプの有機酸の金属塩又は一つより多いタイプの有機酸の金属塩を含むか否かに関係なく、少なくとも一つの過塩基性金属清浄剤を含む。

硫黄を含有しない一つ以上の有機酸、例えばカルボン酸、サリチル酸、アルキレン架橋フェノール及びマンニッヒ塩基結合フェノールをベースとした、少なくとも一つの金属清浄剤を含む、好ましくはそれらから本質的になる清浄剤添加剤組成物が好ましい。具体的には、サリチル酸ベースの清浄剤が特に有効であることが見い出された。従って、単に金属、好ましくはカルシウム、サリチレートベースの清浄剤を含む清浄剤添加剤組成物が、中性又は過塩基性のいずれであっても好都合であり、例えば過塩基性カルシウムサリチレートである。

【0032】

清浄剤添加剤組成物は、二つ以上の清浄剤、好ましくはTBNが150より高い少なくとも一つの清浄剤及びTBNが150以下の少なくとも一つの清浄剤を好ましく含む。

好ましくは、35mmol%以下、例えば5~30mmol%、好ましくは10~25mmol%の石鹼は、TBNが150より高い一つ以上の清浄剤に由来する。

本出願人は、TBNが150~200のカルシウムサリチレート及びTBNが80以下のカルシウムサリチレートからなる清浄剤添加剤組成物が好ましいことを見い出した。好ましくは、清浄剤添加剤組成物中、TBNが150~200のカルシウムサリチレートの量は、潤滑油組成物に対して油組成物1000g当たり石鹼35mmol%以下、例えば5~30mmol%、好ましくは10~25mmol%を与えるものである。

【0033】

他の態様において、少なくとも一つの金属サリチレート、好ましくはカルシウムサリチレート、より好ましくはTBNが150以下、例えば100以下、好ましくは80以下のカルシウムサリチレートからなる清浄剤添加剤組成物が、高温ピストン清浄度のために特に有効である。

組成物が清浄剤及び一つ以上の添加剤補助剤(co-additives)を含む場合、その後、清浄剤は、例えば透析技術を使用することにより、添加剤補助剤から分離してもよく、その後金属比率を測定するために上記のように清浄剤を分析してもよい。好適な透析技術の背景情報は、Ames, R. 及びAlbaugh, E. Wによる「Chromatography in Petroleum Analysis」Altgeit, K. H and Gouw, T. H., Eds., 417~421ページ、Marcel Dekker Inc., ニューヨーク及びバーゼル、1979年、に記載されている。

【0034】

石鹼の量を測定する方法は、当業者に公知である。EP-A-0 876 449は、有機酸のカルシウム塩のモル数を測定する方法を記載しており、その開示はここに含まれるものとする。

また、当業者は、清浄剤を製造するために使用される原材料に関する情報（例えば、有機酸の量及びタイプ）及び最終油組成物に使用される清浄剤の量に関する情報から、最終潤滑油組成物中の石鹼の量を計算することができる。分析方法（例えば電位差滴定及びクロマトグラフィー）を、石鹼の量を測定するために使用することができる。

（石鹼としても公知の）有機酸の金属塩の量を測定する方法はせいぜい近似値であり、異なる方法が同じ結果を常に正確に与えるとは考えられないということは、当業者に正しく認識されるであろう；しかし、それらは本発明の実施を可能にするのに十分正確である。

【0035】

添加剤濃縮物

添加剤濃縮物は、それらの使用前に二つ以上の添加剤を扱うのに、また潤滑剤組成物中の添加剤の溶解又は分散を促進するのに、好都合な手段である。一つより多いタイプの添加剤（時々、「添加剤成分」と呼ばれる）を含有する潤滑剤組成物を製造する場合、各添加剤は、別々に入れられる。しかし、多くの場合、二つ以上の添加剤を含む添加剤濃縮物（いわゆる添加剤「パッケージ」（また、「アドパック（adpack）」と呼ばれる））として添加剤を含むことが好都合である。

【0036】

潤滑油組成物の製造において、添加剤を、従って、添加剤を含有する添加剤濃縮物の形態において導入することは一般的な方法である。多くの添加剤を使用する場合、添加剤を含有する一つ以上の添加剤濃縮物（また、添加剤パッケージとして公知のもの）を製造することは、望ましいかも知れないが、必須ではなく、それにより一般的に粘度調整剤、多機能性粘度調整剤及び流動点降下剤を除いた幾つかの添加剤は、潤滑粘性油に同時に加えて潤滑油組成物を形成することができる。潤滑油への添加剤濃縮物の溶解は、希釈剤又は溶媒により、及び、穏やかな加熱を伴う混合により、促進されてもよいが、それは必須ではない。一般的に、添加剤濃縮物を所定量の潤滑粘性油と組み合わせた場合、最終組成物において望ましい濃度を提供する適切な量で添加剤を含むように、添加剤濃縮物は配合されるであろう。必要に応じて、粘度調整剤、多機能性粘度調整剤及び流動点降下剤は、その後、別々に加えられ、潤滑油組成物が形成される。

【0037】

他の添加剤の例としては、錆防止剤、耐磨耗剤、抗酸化剤、腐蝕防止剤、摩擦改質剤、流動点降下剤、消泡剤、粘度調整剤及び界面活性剤が挙げられる。

添加剤濃縮物は、活性成分をベースとして、添加剤1～90質量%、例えば10～80質量%、好ましくは20～80質量%、より好ましくは40～70質量%を含んでいてもよく、残りは油性キャリヤー又は希釈液（例えば、潤滑粘性油）である。最終的な潤滑油組成物は、一般的に添加剤濃縮物5～40質量%を含んでいてもよい。

【0038】

最終潤滑油組成物中の添加剤の量は、一般的に、油組成物のタイプに依存し、例えばペーデューティディーゼルエンジン潤滑油組成物は、油組成物の質量をベースとして添加剤10～40質量%、より好ましくは15～35質量%、例えば25～30質量%を有する（希釈液を含む）。乗用車エンジン潤滑油組成物、例えばガソリン又はディーゼルエンジンオイル組成物は、油組成物の質量をベースとして、例えば添加剤10又は13.5～30質量%、好ましくは16～27質量%、例えば18～25質量%を有する傾向がある。上記の量は、粘度調整剤及び流動点降下剤添加剤以外を表している。

【0039】

一般的に添加剤濃縮物の粘度は、潤滑油組成物のものよりも高い。一般的には、添加剤濃縮物の100°Cでの動粘度は、少なくとも $50 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$ 、例えば $100 \sim 200 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$ 、好ましくは $120 \sim 180 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}$ （又はcSt）である。

従って、本発明の潤滑油組成物を製造する方法は、潤滑粘性油及び一つ以上の添加剤又は二つ以上の添加剤を含む添加剤濃縮物を混合し、その後他の添加剤成分、例えば粘度調整剤、多機能性粘度調整剤及び流動点降下剤を混合することを含むことができる。

【0040】

粘度指数向上剤(又は粘度調整剤)は、潤滑油に高温及び低温操作性を与え、高温で剪断安定性の維持を可能にし、また、低温での許容可能な粘性又は流動性を示す。粘度調整剤としての使用に好適な化合物は、一般的に、高分子量炭化水素ポリマー、例えばポリイソブチレン、エチレン及びプロピレンのコポリマー及び高級 α オレフィン；ポリエステル、例えばポリメタクリレート；水素化ポリ(ステレン-コ-ブタジエン又は-イソブレン)ポリマー及び修飾物(例えば、スターポリマー)；及びエステル化ポリ(ステレン-コ-マレイン酸無水物)ポリマーである。一般的に、油溶性粘度調整ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー又は光散乱法により測定した場合、数平均分子量が少なくとも15,000～1,000,000、好ましくは20,000～600,000である。R.M. Mortier及びS.T. Orzulikによる「Chemistry & Technology of Lubricants」第1版、1992年、Blackie Academic & Professionalの第5章の開示内容は、ここに含まれるものとする。使用されるVMは、単一の機能を有するか、又は多機能性であってもよい。

【0041】

摩擦改質剤は、摩擦係数を低下させ、それゆえに燃料経済性を向上させる境界的添加剤を含む。例としては、油溶性アミン、アミド、イミダゾリン、アミン酸化物、アミドアミン、ニトリル、アルカノールアミド、アルキシル化アミン及びエーテルアミン及びポリオールエステル、ポリカルボン酸エステルが挙げられ、また高級脂肪酸のグリセロールモノエステル、例えばグレセロールモノオレエートを含み；二量化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；オキサゾリン化合物；及びエトキシル化歯脂アミン及びエトキシル化歯脂エーテルアミンが挙げられる。また、モリブデン含有化合物は、摩擦改質剤の例である。従来的に、一つ以上の有機摩擦改質剤を、油組成物の質量をベースとして0.1～0.5質量%、例えば0.2～0.4質量%の量で使用する。

【0042】

耐磨耗剤は、摩擦及び過剰の磨耗を低減し、硫黄又はリン又はその両方を含有する化合物を通常ベースとする。ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩は、耐磨耗剤及び抗酸化剤としてよく使用される。その金属はアルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であってもよい。亜鉛塩(ZDDP)は、潤滑油組成物の全質量をベースとして、0.1～10質量%、好ましくは0.2～2質量%の量において潤滑油中に最も一般的に使用される。それらは、公知技術により、第一にジヒドロカルビルジチオリン酸(DDPA)を、一つ以上のアルコール又はフェノールを P_2S_5 との反応により形成し、その後形成したDDPAを亜鉛化合物で中和することにより製造してもよい。例えば、ジチオリン酸を、炭素数1～18、好ましくは2～12の一級及び二級アルコールの混合物を反応させることにより製造してもよい。或いは、一方のヒドロカルビル基が特性において完全に二級であり、他方のヒドロカルビル基が特性において完全に一級である場合、複数のジチオリン酸を製造することができる。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性の亜鉛化合物を使用することができるが、ヒドロキシド及びカーボネートが最も一般的に使用される。市販の添加剤は、中和反応において、過剰の塩基性亜鉛化合物の使用のために、過剰の亜鉛を多くの場合含む。

【0043】

ZDDPは、比較的低成本で優れた磨耗保護性及び抗酸化剤としての機能を提供する。好ましくは、一つ以上のジチオリン酸亜鉛を含むジチオリン酸亜鉛組成物は、一級及び二級アルキル基の混合物を特に含み、その二級アルキル基は、アルキル基の量をベースとして過半のモル比率、例えば、少なくとも60モル%、好都合には少なくとも75モル%、より具体的には少なくとも85モル%であるものが、本発明に有用である。好ましくは、ジチオリン酸亜鉛組成物は、二級アルキル基90モル%及び一級アルキル基10モル%を有する。

【0044】

抗酸化剤は、酸化に対する組成物の耐性を増加し、ペルオキシドと組み、改質することにより作用してもよく、ペルオキシドを分解することによるか又は酸化触媒を不活性にすることによりそれらを無害にする。それらは、ラジカルスカベンジャー(例えば、立体的ヒンダードフェノール、二級芳香族アミン及び有機銅塩)；ヒドロペルオキシド分解剤(例

えば、有機硫黄及び有機リン添加剤)；及び多機能性剤として分類されてもよい。そのような抗酸化剤(又は酸化防止剤)としては、ヒンダードフェノール、芳香族アミン化合物、アルカリ土類金属及び金属非含有アルキルフェノールチオエステルであって炭素数5～12のアルキル側鎖を好ましく有するもの、無灰アルキレン架橋フェノール、ホスホ硫酸及び硫化炭化水素、リンエステル、金属及び金属非含有チオカルバメート及びそれらの誘導体、油溶性銅化合物であってU.S. 4,867,890に記載されるもの、及びモリブデン含有化合物が挙げられる。本発明の実施において、一定の抗酸化剤の使用又はそれ以外のものが、一定の利点を与えてよい。例えば、一つの態様において、二級芳香族アミン及びエster基を有するヒンダードフェノールを含む抗酸化剤が使用されることが好ましい。

【0045】

好ましくは、芳香族アミン、例えばジフェニルアミン及びヒンダードフェノール化合物、例えば、3,5-ビス(アルキル)-4-ヒドロキシフェニルカルボン酸エステル、例えばChiba Speciality Chemicalsから販売されているIRGANOX(登録商標)L135が有用である。通常、一つ以上の抗酸化剤を、油組成物の質量をベースとして、0.1～0.8質量%、例えば0.2～0.6質量%、好ましくは0.3～0.5質量%の量において使用する。

本発明に有用なモリブデン含有化合物、好ましくはモリブデン-硫黄化合物は、単核又は多核であってよい。化合物が多核の場合、化合物は、非金属原子、例えば硫黄、酸素及びセレンからなる、好ましくは硫黄から本質的になる、モリブデンコアを含む。

モリブデン-硫黄化合物を油溶性又は油分散性にするために、一つ以上のリガンドを、化合物中のモリブデン原子に結合させる。リガンドの結合は、対イオンの場合、静電的相互作用による結合、及び共有及び静電的結合の中間の結合の形態を含む。同じ化合物内のリガンドは、異なって結合していてよい。例えば、リガンドは、共有結合であってもよく、他のリガンドは静電的に結合していてよい。

【0046】

好ましくは、その又はそれぞれのリガンドは、モノアニオン性であり、そのようなリガンドの例としては、ジチオホスフェート、ジチオカルバメート、キサンテート、カルボキシレート、チオキサンテート、ホスフェート及びそれらのヒドロカルビル、好ましくはアルキル誘導体が挙げられる。好ましくは、モリブデン-硫黄化合物が多核化合物の場合、コアにおいて、モリブデン原子数対モノアニオン性リガントの数(それらは化合物を油溶性又は油分散性にことができる)の比は、1より多く対1、例えば少なくとも3対2である。

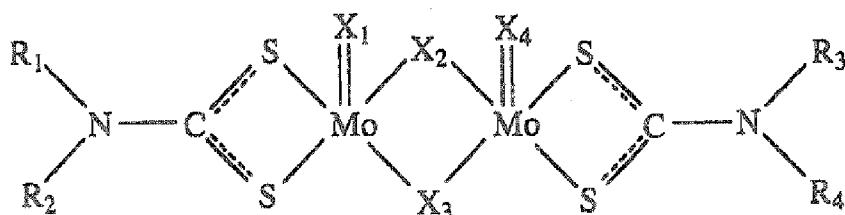
モリブデン-硫黄化合物の油溶性又は油分散性は、すべての化合物のリガンドに存在する全炭素数により影響されてもよい。化合物のリガンドのヒドロカルビル基のすべてに存在する全炭素数は、一般的に少なくとも21、例えば21～800、例えば少なくとも25、少なくとも30又は少なくとも35であると思われる。例えば、各アルキル基中の炭素数は、一般的に、1～100、好ましくは1～40、より好ましくは3～20であると思われる。

【0047】

モリブデン-硫黄化合物の例としては、二核(dinuclear)モリブデン-硫黄化合物及び三核(trinuclear)モリブデン-硫黄化合物が挙げられる。

二核モリブデン-硫黄化合物の例は、以下の一般式により表される：

【化2】



(式中、R₁～R₄は、独立して炭素数1～24の直鎖、分岐鎖又は芳香族ヒドロカルビル基を示し；X₁～X₄は、独立して酸素原子又は硫黄原子を示す)。4つのヒドロカルビル基、R₁～R₄は互いに同じでも異なっていてもよい。

【0048】

好ましい態様において、モリブデン-硫黄化合物は、油溶性又は油分散性三核モリブデン-硫黄化合物である。三核モリブデン-硫黄化合物の例は、W098/26030、W099/31113、W099/66013、EP-A-1 138 752、EP-A-1 138 686及び歐州特許出願第02078011号に開示されており、それらはそれぞれ参考文献として、特に、ここに開示されたモリブデン化合物又は添加剤の特性に関して、本記載に含まれるものとする。

【0049】

好ましくは、三核モリブデン-硫黄化合物は、一般式Mo_kS_xE_yL_nA_pQ_zにより表され、式中

kは、少なくとも1の整数であり；

Eは、酸素及びセレンから選ばれる非金属原子を表し；

xは、0又は整数であり得、好ましくはk+xは、少なくとも4、より好ましくは4～10、例えば、4～7、最も好ましくは4又は7であり；

Lは、モリブデン-硫黄化合物上の油溶性又は油分散性を与えるリガンドを表し、好ましくはLは、モノアニオン性リガンドであり；

nは、整数の1～4であり；

Aは、もししがアニオン性リガンドであるならば、L以外のアニオンを表し；

pは、0又は整数であり得、

Qは、中性電子供与化合物を表し；また

zは、0～5であり、非理論量の値を含む。

【0050】

三核モリブデン-硫黄化合物の形成は、例えばコアに存在する硫黄及びE原子の数に依存して好適なリガンド(L)及び他のアニオン(A)の選択を要求すること、即ち、硫黄原子、もし存在するならE原子、もし存在するならL及びAにより与えられる全アニオン価は-12でなければならないことを、当業者は認識するであろう。もし、アニオン価が-12を超えるならば、三核モリブデン-硫黄化合物は、モリブデン以外、例えば(アルキル)アンモニウム、アミン又はナトリウムを有していてもよい。

【0051】

Qの例としては、水、アルコール、アミン、エーテル及びホスフィンが挙げられる。電子供与化合物、Qは、単に、三核モリブデン-硫黄化合物上の空の配位部位を充填するためには存在するに過ぎないと考えられる。

Aの例としては、いずれの原子価、例えば、一価及び二価であってもよく、ジスルフィド、ヒドロキシド、アルコキシド、アミド及びチオシアネート又はそれらの誘導体が挙げられ、好ましいAは、ジスルフィドイオンである。

好ましくは、Lは、モノアニオン性リガンド、例えばジチオホスフェート、ジチオカルバメート、キサンテート、カルボキシレート、チオキサンテート、ホスフェート及びヒドロカルビル、好ましくはアルキル、それらの誘導体である。nが2以上の場合、リガンドは同じでも異なっていてもよい。

【0052】

ある態様において、他の態様とは無関係に、kは4又は7、nは1又は2、Lはモノアニオン性リガンド、pは、A上のアニオン電荷をベースとした化合物上に電気的中性を与える整数であり、それぞれx及びzは0である。

さらなる態様において、他の態様とは無関係に、kは4又は7であり、Lはモノアニオン性リガンドであり、nは4であり、それぞれp、x及びzは0である。

【0053】

モリブデン-硫黄コア、例えば上記(I)及び(II)に示した構造は、一つ以上の多座配位リガンド、即ちモリブデン原子に結合可能な一つより多い官能基を有するリガンドにより相

互に連結し、オリゴマーを形成してもよい。そのようなオリゴマーを含むモリブデン-硫黄添加剤は、本発明の範囲内と考えられる。

化合物を含有するモリブデンの他の例としては、モリブデンカルボキシレート及びモリブデン窒素複合体が挙げられ、その両方とも硫化されていてもよい。

ある態様において、モリブデン含有化合物、例えば三核モリブデンジチオカルバメートが好ましい。

【0054】

また、ホウ素は、本発明の潤滑油組成物に存在していてもよい。ホウ素含有添加剤は、ホウ素化合物を油溶性又は油分散性添加剤又は化合物と反応させることにより製造してもよい。ホウ素化合物としては、酸化ホウ素、酸化ホウ素水和物、三酸化二ホウ素(boron trioxide)、三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、ボロン酸(boron acid)、例えばボロン酸(boronic acid)、ホウ酸、四ホウ酸及びメタホウ酸、ホウ化水素、ホウ化アミド(boron amide)及びホウ酸の様々なエステルが挙げられる。ホウ素含有添加剤の例としては、ボレート分散剤；ボレート分散剤VI向上剤；アルカリ金属又は混合アルカリ金属又はアルカリ土類金属ボレート；ボレート過塩基性金属清浄剤；ホウ酸エポキシド；ホウ酸エステル；硫化ホウ酸エステル；及びホウ酸アミドが挙げられる。好ましいホウ素含有添加剤は、ボレート分散剤である。

【0055】

非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール及びそれらのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール及びアニオン性アルキルスルホン酸からなる群より選ばれる錆防止剤を使用してもよい。

銅及び鉛支持腐蝕防止剤を使用してもよいが、それらは本発明の配合に一般的に要求されない。一般的に、そのような化合物は、炭素数5～50のチアジアゾールポリスルフィド、それらの誘導体及びそれらのポリマーである。1,3,4-チアジアゾールの誘導体、例えば米国特許第2,719,125号、第2,719,126号及び第3,087,932号に開示されているものが一般的である。他の同様の材料は、米国特許第3,821,236号、第3,904,537号、第4,097,387号、第4,107,059号、第4,136,043号、第4,188,299号及び第4,193,882号に記載されている。他の添加剤は、チアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェンアミド、例えば英国特許明細書第1,560,830号に記載されているものである。また、ベンゾトリアゾール誘導体はこの部類の添加剤に含まれる。これらの化合物が潤滑剤組成物に含まれる場合、それらは、活性成分0.2質量%を超えない量において好ましく存在する。

【0056】

少量の解乳化剤成分を使用してもよい。好ましい解乳化剤成分は、EP 330,522に記載されている。それは、ビス-エポキシドを多価アルコールと反応させることにより得られる付加物と、アルキレンオキシドを反応させることにより得られる。解乳化剤は、活性成分0.1質量%を超えない量で使用すべきである。活性成分0.001～0.05質量%の処理割合が好都合である。

潤滑油向上剤としても公知の、流動点降下剤は、液体を流動又は注ぐことができる最低温度を低下させる。そのような添加剤はよく知られている。液体の低温流動性を向上させる一般的なそれら添加剤は、炭素数8及び18のジアルキルスマレート/ビニルアセテートコポリマー、ポリアルキルメタクリレート等である。

【0057】

泡のコントロールは、ポリシロキサンタイプ、例えばシリコンオイル又はポリジメチルシロキサンの消泡剤を含む幾つかの化合物により提供され得る。

潤滑油組成物に使用する場合、そのような添加剤の代表的な有効量は、以下の通りである：

【0058】

添加剤	質量%a. i.*(一般的)	質量%a. i.*(好ましい)
粘度調整剤	0.01~6	0.01~4
腐蝕防止剤	0.01~5	0.01~1.5
酸化防止剤	0.01~5	0.01~1.5
摩擦低減剤(friiction reducer)	0.01~5	0.01~1.5
分散剤	0.1~20	0.1~8
多機能性粘度調整剤	0.0~5	0.05~5
清浄剤	0.01~6	0.01~3
磨耗防止剤	0.01~6	0.01~4
流動点降下剤	0.01~5	0.01~1.5
錆防止剤	0.0~0.5	0.001~0.2
消泡剤	0.001~0.3	0.001~0.15
解乳化剤	0.0~0.5	0.001~0.2

*最終潤滑油組成物をベースとした活性成分の質量%

【0059】

添加剤濃縮物中に一般的に存在する、分散剤添加剤組成物由來の窒素の量は、添加剤濃縮物の質量をベースとして0.33~0.47質量%、例えば0.37~0.41質量%である。

添加剤濃縮物中に一般的に存在する清浄剤添加剤組成物由來の石鹼の量は、濃縮物1000g当たり、103~145ミリモル、例えば116~125ミリモルである。

従って、本発明による潤滑油組成物を製造する方法は、潤滑粘性油と一つ以上の添加剤又は添加剤濃縮物（二つ以上の添加剤を含むもの）を混合する工程及び、その後、所望により、他の添加剤成分、例えば粘度調整剤、多機能性粘度調整剤及び流動点降下剤を混合する工程を含むことが可能である。

【0060】

潤滑油組成物のリン及び硫黄含量は、潤滑油組成物中の添加剤、例えばジチオリン酸亜鉛由来であるのが好都合である。

潤滑油組成物は、機械エンジン成分、具体的には内燃、例えば圧縮点火、エンジンを潤滑にするために、それらに潤滑油を添加することにより使用してもよい。圧縮点火エンジンの具体的な例としては、近年開発されたものであって、比出力を約5kW/リットル以上、例えば25kW/リットル以上、好ましくは少なくとも30kW/リットル、特に40kW/リットル以上に増加するため、トップリングの溝の温度が150°Cを超える、好ましくは250°Cを超えてよいものが挙げられる。このましくは、最大比出力は、約60kW/リットルである。これらのエンジンは、それらの作動中、リングスティック問題を被る傾向が一層ある。

【0061】

二つ以上の清浄剤を含有する、二つ以上の添加剤を油組成物に入れた後、それらの間で相互作用が生じるかも知れないことが認識されるであろう。その相互作用は、混合プロセス、又はその組成物が受けるその後の条件のいずれかにおいて生じるかも知れず、それはその作業環境中の組成物の使用が含まれる。相互作用は、さらに補助的な添加剤を本発明の組成物又は油の成分と加える場合に生じるかも知れない。そのような相互作用は、添加剤の化学的構成成分を変える相互作用を含むかも知れない。従って、本発明の組成物は、例えばいずれかの添加剤間の相互作用が生じる組成物、及び、例えば油中に混合された成分間で相互作用が生じない組成物を含む。

【0062】

本明細書中、

ここに使用した用語「ヒドロカルビル」は、関連する基が、水素及び炭素原子により主に構成され、炭素原子を介して分子の残部に結合するものを意味するが、その基の実質的な炭化水素特性を損なうのに不十分な比率における他の原子又は基の存在を排除しないものである。

ここに使用する場合、用語「含んでいる」又は「含む」は、述べた特徴、整数、工程又は成分の存在を特定するために用いるが、一つ以上のそれらの他の特徴、整数、工程、成分又は基の存在又は添加を排除しない。用語「含んでいる」又は「含む」をここに使用する場合、用語「から本質的になる」及びその同族言語は好ましい態様であり、一方、用語「からなる」及びその同属言語は、用語「から本質的になる」の好ましい態様である。

【0063】

ここに使用する場合、用語「油溶性」又は「油分散性」は、添加剤が油に全ての比率において可溶性、溶解可能性、混和性又は懸濁可能性であることを意味しない。しかし、それらは、添加剤が、油組成物が使用される環境においてそれらが目的とする効果を發揮するのに十分な範囲にまで、油に、例えば可溶性又は安定して分散性であることを意味する。さらに、例えば上記のような他の添加剤のさらなる導入は、添加剤の可溶性又は分散性に影響するかも知れない。

「多い量(major amount)」は、組成物の50質量%を超える、例えば70質量%、好ましくは75~97質量%、特に80~95又は90質量%を意味する。

「少量(minor amount)」は、組成物の50質量%未満、例えば30質量%未満、例えば3~25質量%、好ましくは5又は10~20質量%を意味する。

【0064】

用語「モリブデン-硫黄化合物」は、一つ以上のモリブデン原子及び少なくとも一つの硫黄原子を有する化合物、好ましくは、一つ以上のモリブデン原子に結合し、また、一つ以上の非モリブデン原子、例えば炭素に結合する少なくとも一つの硫黄原子を有する化合物、より好ましくは、一つ以上のモリブデン原子のみに結合する少なくとも一つの硫黄原子を有する、例えばコア $[Mo_2S_4]$ 、 $[Mo_3S_4]$ 及び $[Mo_5S_7]$ により表される化合物を意味する。酸素及びセレンから選ばれる原子は、そのようなコアにおいて一つ以上の硫黄原子を置き換えてよい。好都合には、コアは、モリブデン及び硫黄原子のみからなる。従って、用語「モリブデン-硫黄添加剤」は、一つ以上のモリブデン-硫黄化合物を含む添加剤を意味する。

記載した全ての百分率は、特に規定しない限り、活性成分に基づいた質量%であり、即ち、キヤリヤー又は希釈油とは無関係である。

略語SAEは、自動車技術者協会を表し、それらは粘度グレードにより潤滑剤を分類している。

ここで、本発明を、実施例により、以下のように具体的に記載する：

【実施例】

【0065】

SAE 5W-30グレードに合う潤滑油組成物を当技術分野に公知の方法により製造し、堆積物形成を研究するために使用されるエンジン試験(VWTDI CEC-L-78-T-99試験を特にベースとし、PV1452試験としても公知のもの)にかけた。その試験は、潤滑剤作業能力の工業規格及び厳しい評価に関する。

【0066】

分散剤及び清浄剤添加剤組成物を除いて、各潤滑油組成物は、同じ添加剤を同じ量で含んでいた。油A、B、C及び1は、それぞれ、ポレート及び非ポレート分散剤の分散剤添加剤組成物を含み、油C及び1はより多い量の非ポレート分散剤を含んでいた。油A及びCは、TB N168のカルシウムサリチレートを含み、一方油B及び1は、TBN168のカルシウムサリチレート及びTBN64のカルシウムサリチレートの清浄剤添加剤組成物を含んでいた。各潤滑油組成物中に使用したベースストックは、群IIIのベースストックであった。潤滑油組成物の特性を、表1に示した。

【0067】

試験及び結果

VWTDI試験は、4-シリンダー、1.9リットル、81kW乗用車ディーゼルエンジンを使用した。それは、直接噴射エンジンであり、ユニットの出力を増加するためにターボチャージャーシステムが使用されていた。工業試験方法は、ホット及びコールド運転条件の繰り返し

サイクル、いわゆるPKサイクルからなる。これは、ゼロ荷重での30分間のアイドル期間、それに続く180分間の全荷重及び4150rpmを含む。その後、全サイクルを全体で54時間に渡って繰り返した。この54時間の期間中、試験潤滑剤の初期油充填量4.5リットルに補充しなかった。

【0068】

54時間の試験の終わりに、エンジンを排液し、エンジンを分解し、ピストン堆積物及びピストンリングスティックについてピストンを評価した。これにより、性能が合格か不合格を定義するための工業基準油(industry reference oil)(RL206)に関連する結果が与えられた。

【0069】

ピストンは、DIN評価体系として公知のものに対して評価した。3つのピストンリングの溝及びその溝の間にある二つのピストンランドを、堆積物に関するメリットスケールで評価し、当業者に公知の方法によりスコアを100から示した。要約すると、数が高い程、性能がよく：100は完全に清澄なことを示し、0は、堆積物で完全に覆われていることを示す。その後、5つのスコアを平均し、全体のピストン清浄度メリット評価を示した。その後、試験に関して全ピストン清浄度を与えるために4つのピストンの各スコアを平均した。結果を以下の表1に示した。

【0070】

表1のデータは、油Aと比較してそれぞれ石鹼含量又は分散剤含量を増加した油B及び油Cが、ピストン清浄度の向上を結果として生じていることを示している。しかし、石鹼含量及び分散剤含量を増加した油1は、油A、B及びCと比較してピストン清浄度の明らかな向上を示した。従って、硫酸灰分1.0質量%以下を与える潤滑油組成物における、増加した量の分散剤及び清浄剤の使用は、VWTDiエンジン試験において合格性能を達成するのに有用であった。

【0071】

表 1

	油A 低分散剤/ 低石鹼	油B 低分散剤/ 高石鹼	油C 高分散剤/ 低石鹼	油1 高分散剤/ 高石鹼
サルフェート灰、質量%	0.75	0.85	0.75	0.85
TBN、mg KOHg ⁻¹	6.67	7.58	7.48	8.30
清浄剤由来の石鹼、油1000g当たりの 石鹼のmmol	15	30	15	30
分散剤由来の窒素、質量%	0.051	0.051	0.085	0.085
リン、質量%	0.05	0.05	0.05	0.05
硫黄、質量%	0.16	0.17	0.17	0.18
ホウ素、ppm	64	64	64	64
モリブデン、ppm	165	165	165	165
結果				
VWTD1、メリットスコア(全体のピスト ン清浄度)	57	60	61	66

(51)Int.CI.7	F I	テーマコード(参考)
C10M 133/12	C10M 133/12	
C10M 133/16	C10M 133/16	
C10M 133/56	C10M 133/56	
C10M 135/10	C10M 135/10	
C10M 135/14	C10M 135/14	
C10M 135/18	C10M 135/18	
C10M 135/30	C10M 135/30	
C10M 137/10	C10M 137/10	A
C10M 139/00	C10M 139/00	A
C10M 159/16	C10M 159/16	
C10M 159/22	C10M 159/22	
// C10N 10:04	C10N 10:04	
C10N 10:12	C10N 10:12	
C10N 20:00	C10N 20:00	Z
C10N 20:02	C10N 20:02	
C10N 30:04	C10N 30:04	
C10N 40:25	C10N 40:25	

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 イアン アレクサンダー ウエストン ベル
イギリス オックスフォードシャー オーエックス14 1エックスエヌ アービンドン ノリー
ズ クロース 5(72)発明者 ニゲル ブルーム
イギリス オックスフォードシャー オーエックス16 4エフユー バンバリー ウィンチエス
ター クロース 15(72)発明者 ディヴィッド ホール
イギリス リーディング アールジー8 0ビージー ウッドコート オックスフォード ロード
レッド レーン パーン(72)発明者 ゴードン ディヴィッド ラム
イギリス パークシャー アールジー7 6イーエス サウスエンド プラッドフィールド サウ
スエンド ロード パドリー ハウスFターム(参考) 4H104 BB05C BB14C BB31A BE07C BE11C BF03C BG06C BG08C BG10C BG11C
BG16C BH07C BJ05C DA02A DB03C DB06C EA02A EA21Z EA22C FA02
FA06 LA02 PA42